

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05287463  
PUBLICATION DATE : 02-11-93

APPLICATION DATE : 07-04-92  
APPLICATION NUMBER : 04085626

APPLICANT : HITACHI POWDERED METALS CO LTD;

INVENTOR : TSUTSUI TADAYUKI;

INT.CL. : C22C 38/00 C22C 19/07 C22C 33/02 C22C 38/52

TITLE : WEAR RESISTANT SINTERED ALLOY AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a sintered alloy where a hard Co-Mo phase is uniformly dispersed in an Fe alloy matrix and which has superior wear resistance by adding the powders of C, Cu, Pb, etc., to the powder of Fe-base alloy with specific composition and performing sintering.

CONSTITUTION: At the time of producing a sintered alloy which has a composition consisting of, by weight, 0.4-2.5% Ni, 1.7-10% Mo, 7.5-21% Co, 0.3-2.5% Cr, 0.1-0.8% Si, 0.9-3.8% Cu, 0.5-0.9% C, and the balance Fe or further containing  $\leq 2\%$  Pb, C is used in a state of single powder, Cu and Pb in the states of separate powders, respectively, or in the state of Cu-Pb alloy powder, and also, Fe, Ni, Mo, Co, Cr, and Si in the states of the alloys of them. These powders are mixed, compacted, and sintered at a temp. not lower than the melting points of Cu and Pb as binding phase of sintered compact. By this method, the sintered alloy excellent in wear resistance and having a structure where a hard phase of Co-Mo-Cr-Si type is dispersed by 5-25% in an Fe-Ni-Co-Cu-C matrix and Cu and Pb are used as binding phase can be produced.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-287463

(43) 公開日 平成5年(1993)11月2日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 4			
19/07	Z			
33/02	D			
38/52				

審査請求 未請求 請求項の数6(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平4-85626

(22) 出願日 平成4年(1992)4月7日

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(71) 出願人 000233572

日立粉末冶金株式会社

千葉県松戸市稔台520番地

(72) 発明者 藤 木 章

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(72) 発明者 森 田 誠 二

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小堀 豊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐摩耗性焼結合金およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高強度でかつ高温での耐摩耗性により一層優れた焼結合金を提供する。

【構成】 全体組成が、重量比で、Ni: 0.4~2.5%、Mo: 1.7~10%、Co: 7.5~21%、Cr: 0.3~2.5%、Si: 0.1~0.8%、Cu: 0.9~3.8%、C: 0.5~0.9%、残部実質的にFeよりなり、Ni: 0.5~3%、Mo: 0.5~3%、Co: 5~7%、Cu: 1~5%、C: 0.6~1.2%、残部実質的にFeよりなる基体中に、Mo: 26~30%、Cr: 7~10%、Si: 2~3%、残部実質的にCoよりなる硬質相が5~25%分散した組織を有し、必要に応じてPbが2%以下含まれている耐摩耗性焼結合金。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 全体組成が、重量比で、Ni:0.4~2.5%、Mo:1.7~10%、Co:7.5~21%、Cr:0.3~2.5%、Si:0.1~0.8%、Cu:0.9~3.8%、C:0.5~0.9%、残部実質的にFeよりなり、Ni:0.5~3%、Mo:0.5~3%、Co:5~7%、Cu:1~5%、C:0.6~1.2%、残部実質的にFeよりなる基地中に、Mo:26~30%、Cr:7~10%、Si:2~3%、残部実質的にCoよりなる硬質相が5~25%分散した組織を有することを特徴とする耐摩耗性焼結合金。

【請求項2】 請求項1における焼結合金にPbが2%以下含まれていることを特徴とする耐摩耗性焼結合金。

【請求項3】 請求項1または2に記載の焼結合金を製造するに際し、C、CuおよびPb以外の全成分を含む合金粉末を用いることを特徴とする耐摩耗性焼結合金の製造方法。

【請求項4】 請求項1または2に記載の焼結合金を製造するに際し、CuはCu粉末の形で添加し、焼結温度はCuの融点以上とすることを特徴とする耐摩耗性焼結合金の製造方法。

【請求項5】 請求項2に記載の焼結合金を製造するに際し、PbはPb粉末の形で添加することを特徴とする耐摩耗性焼結合金の製造方法。

【請求項6】 請求項2に記載の焼結合金を製造するに際し、Cu、PbはCu-Pb系合金の形で添加することを特徴とする耐摩耗性焼結合金の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、主に、内燃機関の弁座用に開発された耐摩耗性の良好な焼結合金に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、自動車のエンジンは大排気量化、多弁化などにより高出力化が進んでいる。そのため、エンジンの弁座においては高温になるばかりでなくシート面にかかる面圧が従来以上に高くなる傾向にあり、より高い強度とより優れた耐摩耗性が要求されるようになってきた。

【0003】 本出願人もこのような用途を対象とした耐摩耗性焼結合金を開発し、例えば、特開昭62-10244号公報で既に開示している。

【0004】 この耐摩耗性焼結合金は、重量比で、Ni:0.5~3%、Mo:0.5~3%、Co:5.5~7.5%、C:0.6~1.2%、残部実質的にFeよりなる基地中に、Mo:26~30%、Cr:7~9%、Si:1.5~2.5%、残部実質的にCoよりなる硬質相が5~25%分散した組織を有するものであり、この焼結合金の気孔内にPbを溶浸することにより

性能を向上させた合金である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、前記の焼結合金は、その後も続くエンジンの高出力化による環境温度の上昇から耐摩耗性が不十分となることが予想されるため、高温における耐摩耗性がさらに良好な焼結合金の開発が望まれるという課題があった。

## 【0006】

【発明の目的】 本発明は、上述した従来の課題にかんがみてなされたものであって、耐摩耗性をより一層改善するために強度をさらに改善して、エンジンの高出力化による環境温度の上昇にも対応することが可能である耐摩耗性焼結合金を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明に係わる耐摩耗性焼結合金は、全体組成が、重量比で、Ni:0.4~2.5%、Mo:1.7~10%、Co:7.5~21%、Cr:0.3~2.5%、Si:0.1~0.8%、Cu:0.9~3.8%、C:0.5~0.9%、残部実質的にFeよりなり、Ni:0.5~3%、Mo:0.5~3%、Co:5~7%、Cu:1~5%、C:0.6~1.2%、残部実質的にFeよりなる基地中に、Mo:26~30%、Cr:7~10%、Si:2~3%、残部実質的にCoよりなる硬質相が5~25%分散した組織を有する構成としたことを特徴としており、実施態様においては、繊維状気孔の存在しない焼結合金とし、同じく実施態様において上記焼結合金に2%以下のPbを含有した焼結合金とした構成としたことを特徴としており、このような焼結合金に係わる発明の構成をもって前述した従来の課題を解決するための手段としている。

【0008】 また、本発明に係わる耐摩耗性焼結合金の製造方法は、前記焼結合金を製造するに際し、必要に応じて、C、Cu、Pb以外の全成分を含む合金粉末を用いるようにし、同じく必要に応じて、CuはCu粉末の形で添加し、焼結温度はCuの融点以上とするようにし、同じく必要に応じて、PbはPb粉末の形で添加するようにし、同じく必要に応じて、Cu、PbはCu-Pb系合金の形で添加するようにしたことを特徴としている。

【0009】 本発明に係わる耐摩耗性焼結合金の材料設計にあたり、従来の焼結合金の強度が低いのは、組織中に点在する繊維状気孔のためと考え、焼結を進行させて繊維状気孔を消失させるために液相共生元素であるCuを添加することにした。

【0010】 次に、Pbが溶融するような高温側で強度が低下するのは、気孔中にほぼ全域にわたって存在するPbのためと考えた。すなわち、気孔内のPbが熱膨張を起こして焼結粒界の強度を低下させたと考えた。したがって、従来のように、Pbを気孔内に溶浸するのをや

めることにした。

【0011】しかしながら、Pbは、バルブとバルブシートとの間で潤滑剤として働いて耐摩耗性を向上させるばかりでなく、被削性の向上にも寄与している。そして、内燃機関では、シリンダヘッドにバルブシートを圧入した後、バルブとの合わせ面をシートカッターで加工するため、被削性が良好なことも重要な要素である。そこで、強度を低下させないようなPbをPb粉末の形で添加することも考えた。

【0012】本発明に係わる耐摩耗性焼結合金の基地において、NiおよびMoは主に強度の向上に寄与するが、各々0.5%未満では不十分であり、一方、3%を超えても効果は少ない。また、Moを過剰にすると耐酸化性が低下する。したがって、基地中のNiは0.5~3%、Moも0.5~3%とした。

【0013】さらに、Coが5%未満では、高温強度が低く、また、7%を超えると原料粉末が硬くなり、成形が困難になる。したがって、基地中のCoは5~7%とした。

【0014】一方、繊維状気孔の発生を防止させる液相発生元素には、Cu、Sn、P等が考えられるが、Sn、Pは微量添加するだけで気孔が粗大化し、材料強度が低下するため、Cuが望ましい。そして、Cuが1%未満では、その効果は少なく、また、5%を超えると強度が低下する。したがって、基地中のCuは1~5%とした。

【0015】さらに、Cは焼結工程の管理と品質安定の面から0.6~1.2%が適当である。

【0016】これらの成分の配合に際しては、単味のもの配合することも考えられるが、Cおよび液相発生元素であるCu以外の全成分を含む合金粉末を用いることにより、成分偏析を防止することができるので望ましい。そして、Cを含む形の合金粉末では、粉末が硬化するため、圧縮成形は困難になることがある。また、Cuを含む合金粉末では液相発生量が少なくなり、繊維状気孔の発生防止に対して効果が少ないこともある。

【0017】硬質相にはCo基の耐熱合金が適しており、その組成が、Mo:26~30%、Cr:7~10%、Si:2~3%、残部実質的にCoよりなるものが適している。この硬質層は、焼結合金の耐摩耗性を向上させるのに有効であるので、5%以上とするのが良いが、硬質相の添加量が増えるにつれて強度は低下するため、25%以下とするのが良く、硬質相の効果と強度との関係からその量は5~25%とした。

【0018】以上の構成を全体組成で表わすと、重量比で、Ni:0.4~2.5%、Mo:1.7~10%、Co:7.5~21%、Cr:0.3~2.5%、Si:0.1~0.8%、Cu:0.9~3.8%、C:0.5~0.9%、残部Feおよび不純物よりなる焼結合金となる。

【0019】また、後の実施例で説明する表3および図2より明らかなように、Pbを2%まで添加しても、添加しない材料と同等の強度と耐摩耗性を有していることから、加工性改善を考えてPbを2%以下含まれていてもよいこととした。

【0020】さらに、CuおよびPbを同時に含有させる場合、上記Cu、Pbの効果をふまえてCu-Pb系合金の形で添加してもよい。市販のCu-Pb系合金には、Cu-30~40%Pbの組成のものがあるが、Cu、Pbの効果から相当の量を添加してもよい。

【0021】

【発明の作用】本発明に係わる耐摩耗性焼結合金は、全体組成が、重量比で、Ni:0.4~2.5%、Mo:1.7~10%、Co:7.5~21%、Cr:0.3~2.5%、Si:0.1~0.8%、Cu:0.9~3.8%、C:0.5~0.9%、残部実質的にFeよりなり、Ni:0.5~3%、Mo:0.5~3%、Co:5~7%、Cu:1~5%、C:0.6~1.2%、残部実質的にFeよりなる基地中に、Mo:26~30%、Cr:7~10%、Si:2~3%、残部実質的にCoよりなる硬質相が5~25%分散した組織を有するものであるから、従来の焼結合金に比べて焼結がさらに進行することとなり、繊維状気孔の発生がより一層防止されることとなり、組織中に繊維状気孔が発生することによる強度の低下が防止されて、強度がさらに向上したものと、この結果、従来以上に耐摩耗性が改善されたものとなる。

【0022】

【実施例】

（実施例1）この実施例1では、液相発生元素であるCu、Sn、Pの比較を行った。

【0023】重量比で、Ni:1.5%、Mo:1.5%、Co:6.5%、残部実質的にFeよりなる粒度100メッシュ以下のアトマイズ合金鉄粉を主原料として用意し、また基地中に分散させる硬質相として、Mo:28%、Cr:8.5%、Si:2.5%、および残部実質的にCoよりなる金属間化合物粉末を用意し、さらに繊維状気孔を消失させる目的で添加する液相発生元素として、粒度250メッシュ以下の電解銅粉、粒度325メッシュ以下のスタンプ錫粉、粒度250メッシュ以下の撗砕リン鉄粉をそれぞれ用意した。

【0024】試料の作製は、上記アトマイズ合金鉄粉に、硬質相を15%、黒鉛を0.8%、成形潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を0.8%添加したものに液相発生元素のCu粉末を0~7%まで変化させ、同様にSn粉末についても0.2~0.5%の範囲とし、リン鉄粉についてはP量で0.2~0.5%の範囲として配合し、V型混合機で30分間混粉した。

【0025】次いで、それぞれの混合粉末について通常の金型圧縮成形（6.5tonf/cm<sup>2</sup>）によって成

(4)

特開平5-287463

5

6

形体を作製し、分解アンモニアガス雰囲気中で1190℃において20分間の焼結を行った。

【0026】このような焼結で得られた各合金試料の圧縮強度を試験片形状内径20mm×外径40mm×高さ10mmにおいて室温で且つ400℃の大気中雰囲気下で測定した。

【0027】また、耐摩耗性の評価については、模擬エンジン試験機を用いて、回転数：3000rpm、温度：250℃、時間：30時間の条件で試験を行い、そ

の時の摩耗量を測定した。

【0028】また、繊維状気孔の有無および液相発生元素として添加したCu, Sn, Pの気孔におよぼす影響を確認するために、各試料を研磨して金属顕微鏡により気孔の形態を観察した。

【0029】これらの結果を表1および図1に示す。

【0030】

【表1】

No.	材 料	全体組成 (wt%)										硬質粒子	Pb	圧縮強さ ( $\circ$ 内は40°C (kgf/mm <sup>2</sup> ))	摩耗量 ( $\mu$ m)	繊維状気孔の 有無	繊維状気孔の 形態
		Ni	Mo	Co	Cr	Si	C	Cu	Sn	P	Fe						
1	Cu:0%	1.35	5.14	6.1	30.4	0.8	-	-	-	-	Bal.	15	無	90 (100)	15	有	正常
2	1%	1.25	4.14	6.1	30.4	0.8	1.0	-	-	-	Bal.	15	無	96 (115)	10	無	正常
3	3%	1.25	4.14	4.1	30.4	0.8	3.0	-	-	-	Bal.	15	無	114 (143)	6	無	正常
4	5%	1.25	4.14	3.1	30.4	0.8	5.0	-	-	-	Bal.	15	無	110 (133)	7	無	正常
5	7%	1.25	4.14	2.1	30.4	0.8	7.0	-	-	-	Bal.	15	無	80 (85)	8	無	正常
6	Sn:0.2%	1.35	5.14	6.1	30.4	0.8	-	-	0.2	-	Bal.	15	無	72 (85)	42	有	正常
7	0.5%	1.35	5.14	6.1	30.4	0.8	-	-	0.5	-	Bal.	15	無	50 (42)	46	無	粗大化
8	P:0.2%	1.35	5.14	6.1	30.4	0.8	-	-	-	0.2	Bal.	15	無	70 (61)	39	有	正常
9	0.5%	1.35	5.14	6.1	30.4	0.8	-	-	-	0.5	Bal.	15	無	46 (38)	51	無	粗大化

【0031】表1および図1に示す結果より明らかなように、Cuはその添加量が5%までは強度の向上に効果があり、繊維状気孔の消失、耐摩耗性の向上に有効であることが確認できた。また、Sn、Pについては、繊維状気孔の発生があったり、気孔が粗大化したりして強度の低下がみられ、したがって、液相発生元素としてはC

uが最も適していることが確認された。

【0032】(実施例2) この実施例2では、Cuを含む焼結合金の硬質粒子量の効果を確認した。

【0033】重量比で、Ni:1.5%、Mo:1.5%、Co:6.5%、残部実質的にFeよりなる合金粉末に、Cu粉末を3%、黒鉛を0.8%、成形潤滑剤と

してステアリン酸亜鉛を0.8%配合したものに、基地中に分散させる硬質相として、Mo:28%、Cr:8%、Si:2.5%および残部実質的にCoよりなる金属間化合物粉末を0~30%の間で変化させて配合し、V型混合機で30分間混粉した。

【0034】次いで、それぞれの混合粉末について通常の金型圧縮成形(6.5tonf/cm<sup>2</sup>)によって成\*

\*形体を作製し、分解アンモニアガス雰囲気中で1190℃において20分間の焼結を行った。

【0035】このような焼結で得られた各合金試料を実施例1と同様の方法で評価した結果を表2に示す。

【0036】

【表2】

No.	材料	金体組成 (wt%)						硬質粒子 (wt%)	Pb添加	圧縮強さ O内は400℃ (kgf/mm <sup>2</sup> )	硬質相 の量 (μm)	焼結状態 の有無	の形態
		Ni	Mo	Co	Cr	Si	C	Cu	Fe				
1	Cu:0%	1.35	514.6	1.30	40.8	-	Bal.	-	Bal.	90 (100)	15	有	正常
10	硬質粒子:0%	1.41	41.4	6.3	-	-	0.83	0	Bal.	124	30	無	正常
11	5%	1.42	89.00	40.10	83.0	Bal.	-	5	Bal.	120	8	無	正常
3	15%	1.25	414.4	1.30	40.8	83.0	Bal.	15	Bal.	114 (143)	6	無	正常
12	20%	1.16	717.2	1.70	50.8	83.0	Bal.	20	Bal.	99	5	無	正常
13	25%	1.18	119.9	2.10	60.8	83.0	Bal.	25	Bal.	96	5	無	正常
14	30%	1.09	422.6	2.60	80.8	83.0	Bal.	30	Bal.	82	4	無	正常

【0037】表2に示した結果より明らかなように、硬 50 質相の量が少ない場合には強度は高いものの耐摩耗性は

低下し、逆に多い場合には強度は低くなるが耐摩耗性は向上する。そして、強度と耐摩耗性のバランスを考えると、5～25%が望ましいことが確認された。

【0038】（実施例3）この実施例3では、Pb添加の効果を確認した。

【0039】重量比で、Ni:1.5%、Mo:1.5%、Co:6.5%、残部実質的にFeよりなる合金粉末に、Cu粉末を3%、黒鉛を0.8%、成形潤滑剤としてステアリン酸亜鉛を0.8%配合したものに、基地中に分散させる硬質相として、Mo:28%、Cr:8%、Si:2.5%および残部実質的にCoよりなる金属間化合物粉末を15%添加し、さらに、Pbを0.5

～5%の間で変化させて配合し、V型混合機で30分間混粉した。

【0040】次いで、それぞれの混合粉末について通常の金型圧縮成形（6.5tonf/cm<sup>2</sup>）によって成形体を作製し、分解アンモニアガス雰囲気中で1190℃において20分間の焼結を行った。

【0041】そして、このようにして得られた各合金試料を実施例1および2と同様にして評価した。その結果を表3および図2に示す。

【0042】

【表3】



No.	材 料	全体組成 (wt%)							硬質粒子 (wt%)	Pb添加量 (wt%)	圧縮強さ ○内は400℃ (kgf/mm <sup>2</sup> ) (μm)	摩耗量	焼結状態 の有無	の形態
		Ni	Mo	Co	Cr	Si	C	Cu						
3	Pb無添加	1.25	4.14	4.1	3.0	4.0	83.0	Ba <sub>2</sub>	15	0	114 (143)	6	無	正常
15	Pb: 0.5%	1.25	4.14	4.1	3.0	4.0	83.0	Ba <sub>2</sub>	15	0.5	117 (140)	4	無	正常
16	1 %	1.25	4.14	3.1	3.0	4.0	83.0	Ba <sub>2</sub>	15	1	119 (130)	4	無	正常
17	2 %	1.25	3.14	1.1	3.0	4.0	83.0	Ba <sub>2</sub>	15	2	112 (117)	5	無	正常
18	3 %	1.25	3.14	0.1	2.0	4.0	83.0	Ba <sub>2</sub>	15	3	104 ( 97)	5	無	正常
19	5 %	1.25	2.13	7.1	2.0	4.0	83.0	Ba <sub>2</sub>	15	5	95 ( 61)	5	無	正常
20	(鉛溶浸)	1.14	6.12	4.1	1.0	3.0	72.5	Ba <sub>2</sub>	15	(鉛溶浸)	96 ( 40)	5	無	正常
21	(鉛溶浸)	1.14	8.12	7.1	1.0	3.0	7	- Ba <sub>2</sub>	15	(鉛溶浸)	80 ( 20)	4	有	正常
22	4% (Cu-30%Pb)	1.25	4.14	3.1	3.0	4.0	82.8	Ba <sub>2</sub>	15	(1.2)	118 (127)	4	無	正常

【0043】表3および図2に示すように、Pb添加量が増すにつれて強度が低下する。そして、表3に示すように、摩耗量の関係からはPbの含有量は2%以下とするのが望ましいことが確認された。

【0044】

【発明の効果】本発明に係わる耐摩耗性焼結合金は、全体組成が、重量比で、Ni: 0.4~2.5%、Mo: 1.7~10%、Co: 7.5~21%、Cr: 0.3~2.5%、Si: 0.1~0.8%、Cu: 0.9~

3.8%、C: 0.5~0.9%、残部実質的にFeよりなり、Ni: 0.5~3%、Mo: 0.5~3%、Co: 5~7%、Cu: 1~5%、C: 0.6~1.2%、残部実質的にFeよりなる基地中に、Mo: 26~30%、Cr: 7~10%、Si: 2~3%、残部実質的にCoよりなる硬質相が5~25%分散した組織を有し、場合によってはさらにPbが2%以下含まれているものであるから、従来の焼結合金に比べてより高い強度およびより優れた耐摩耗性を有するものとなり、Pbが

含まれている場合には被削性も良好なものとなって、エンジンのバルブシート等に適用した場合においてエンジンの高出力化による環境温度の上昇に対しても耐摩耗性が十分良好なものになるという著しく優れた効果がもたらされる。

【0045】また、本発明に係わる焼結合金の製造方法によれば、上記した高強度でかつ耐摩耗性に優れた焼結

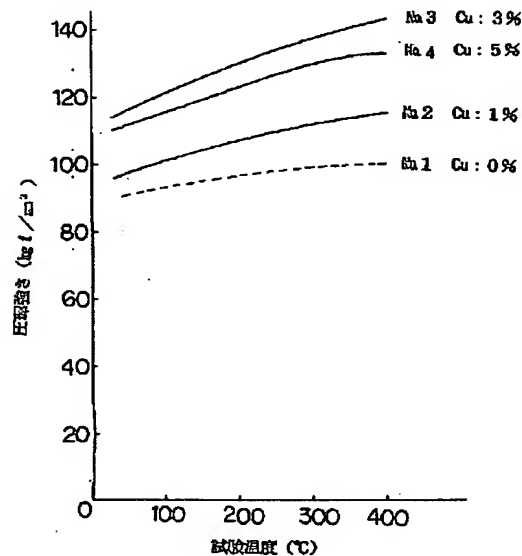
合金を製造することができるという著しく優れた効果もたらされる。

【図面の簡単な説明】

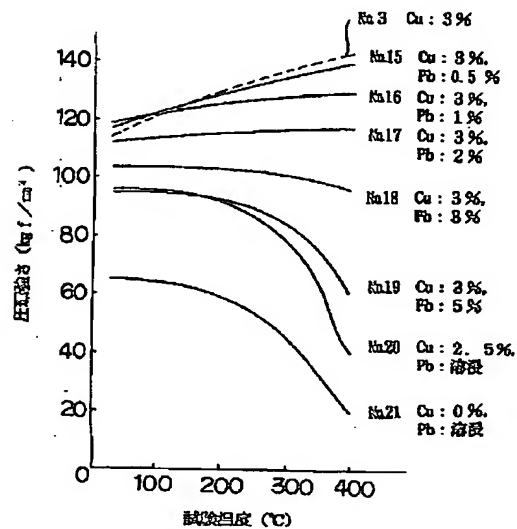
【図1】本発明の実施例1において圧強強度試験を行った結果を示すグラフである。

【図2】本発明の実施例3において圧強強度試験を行った結果を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 山口 敏之  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内  
(72)発明者 高橋 和彦  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内  
(72)発明者 池ノ上 寛  
千葉県松戸市稔台520番地 日立粉末冶金株式会社内

(72)発明者 石井 啓  
千葉県松戸市稔台520番地 日立粉末冶金株式会社内  
(72)発明者 青木 徳真  
千葉県松戸市稔台520番地 日立粉末冶金株式会社内  
(72)発明者 筒井 唯之  
千葉県松戸市稔台520番地 日立粉末冶金株式会社内